

METHOD FOR CLEANING PRINTING MACHINES AND PRINTING MOULDS**Patent number:** WO9962723**Publication date:** 1999-12-09**Inventor:** STOECKIGT DIETER (DE); OETTER GUENTER (DE); WOLFF ERWIN (DE); FRANK ERICH (DE); SCHNEIDER PETRA (DE)**Applicant:** BASF AG (DE);; STOECKIGT DIETER (DE);; OETTER GUENTER (DE);; WOLFF ERWIN (DE);; FRANK ERICH (DE);; SCHNEIDER PETRA (DE)**Classification:**

- International: B41N3/06

- european: B41N3/06

Application number: WO1999EP03479 19990520**Priority number(s):** DE19981024236 19980529**Also published as:**

EP1082228 (A1)



US6544348 (B1)



DE19824236 (A1)



CA2332584 (A1)



EP1082228 (B1)

[more >>](#)**Cited documents:**

EP0527315



EP0498545



WO9003419



EP0637629



US5213624

[Report a data error here](#)**Abstract of WO9962723**

The invention relates to a method for cleaning printing machines or printing moulds, whereby the impurities are removed from the surfaces that are to be cleaned by washing them with a microemulsion containing water, a surfactant and a water-immiscible organic solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B41N 3/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62723 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03479		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 1999 (20.05.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 24 236.0 29. Mai 1998 (29.05.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): STÖCKIGT, Dieter [DE/DE]; Königstrasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE). OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marees-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). WOLFF, Erwin [DE/DE]; Ludwigshafener Strasse 6c, D-67227 Frankenthal (DE). FRANK, Erich [DE/DE]; Speerstrasse 13, D-73035 Göppingen (DE). SCHNEIDER, Petra [DE/DE]; Ludwigsburger Strasse 62, D-70825 Kornatal-Münchingen (DE).		
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		

(54) Title: METHOD FOR CLEANING PRINTING MACHINES AND PRINTING MOULDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM REINIGEN VON DRUCKMASCHINEN UND DRUCKFORMEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for cleaning printing machines or printing moulds, whereby the impurities are removed from the surfaces that are to be cleaned by washing them with a microemulsion containing water, a surfactant and a water-immiscible organic solvent.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Reinigen von Druckmaschinen oder Druckformen vorgeschlagen, bei dem man die Verunreinigungen von den zu reinigenden Oberflächen durch Waschen mit einer Mikroemulsion entfernt, die Wasser, ein grenzflächenaktives Mittel und ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Reinigen von Druckmaschinen und Druckformen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Druckmaschinen und Druckformen, insbesondere zum Entfernen von Druckfarben, zum Beispiel von Druckfarben auf Ölbasis oder durch Strahlung härtbaren Druckfarben, von den Zylindern und Walzen von Druckmaschinen, besonders Flach- oder Offsetdruckmaschinen, sowie von Druckformen, zum Beispiel bei Unterbrechung des Druckvorgangs.

Für die genannten Zwecke werden im allgemeinen Reinigungsmittel auf Basis organischer Lösemittel und/oder wässriger Lösungen eingesetzt. Dabei werden in 15 Druckereien bei längerem Maschinenstillstand oder bei einem Farbwechsel die mit der Druckfarbe kontaktierten Teile der Druckmaschine von Farbresten befreit. Ebenso müssen Druckformen, besonders Flachdruckformen, bei einer Unterbrechung des Druckprozesses sorgfältig von Farbresten gereinigt und zur Erhaltung der Hydrophilie der Nichtbildstellen mit Konservierungslösungen auf 20 Basis hydrophiler Polymerer überzogen werden. Reiniger, die organische Lösemittel enthalten, haben zumeist flüchtige organische Anteile (VOC = volatile organic compounds), die die Atmosphäre belasten und arbeitsmedizinisch und ökologisch bedenklich sind. Reiniger, die ausschließlich oder überwiegend aus unpolaren organischen Lösemitteln bestehen, haben zudem den Nachteil, daß sich die an den 25 zu reinigenden Teilen, zum Beispiel Druckwalzen, anhaftenden Lösemittelreste nach dem Reinigen nicht mit Wasser abwaschen lassen. Eine saubere Druckwalze ist jedoch Voraussetzung für eine gute Benetzung mit der Druckfarbe und gute Farübertragung. Bei manchen Druckformen kann auch die farbführende Druckschablone vom Reinigungsmittel angelöst und dadurch beschädigt oder sogar 30 unbrauchbar werden.

In der DE-B 27 24 557 wird ein Reinigungsmittel für lithographische Druckplatten beschrieben, das Wasser und mit Wasser mischbare organische Lösemittel enthält. Seine Reinigungswirkung gegenüber viskosen Druckfarben auf Ölbasis ist naturgemäß begrenzt.

5

In der GB-A 2 089 289 werden Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen als Reiniger beschrieben. Von Nachteil ist hierbei die relativ hohe Grenzflächenspannung zwischen Wasser- und Ölphase, so daß beispielsweise lipophile, stark hydrophobe Offsetdruckfarben wegen ihrer hohen Grenzflächenenergie 10 gegenüber der wasserkontinuierlichen Reinigerlösung nur langsam und nur in geringem Maße von dieser aufgenommen werden.

Ähnliches gilt für Emulsionen, wie sie zum Beispiel auch in der WO-A 90/03419 oder der EP-A 0 498 545 beschrieben werden.

15

Emulsionen dieser Art sind im übrigen nur kinetisch, aber nicht thermodynamisch stabil, so daß sie insbesondere bei Temperaturschwankungen zur Entmischung [Aufrahmen (Absitzen), Verdicken, Ausflocken] neigen und dadurch in ihrer Anwendbarkeit beeinträchtigt werden.

20

Besonders schwierig ist das Entfernen von durch UV-Strahlung härtbaren Offset- oder Hochdruckfarben auf Basis von polymerisierbaren monomeren oder oligomeren Acrylaten. Zu ihrer Entfernung werden im allgemeinen Ester oder Gemische von Estern und Mineralöl eingesetzt.

25

Aufgabe der Erfindung war es, ein Reinigungsverfahren und ein flüssiges Reinigungsmittel zu Verfügung zu stellen, die es gestatten, Druckfarben schnell und effektiv abzulösen, ohne daß die Umgebung durch Dämpfe flüchtiger organischer Komponenten belastet oder die Druckschablone von Druckformen angegriffen wird.

30

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum Reinigen von Druckmaschinen oder Druckformen, bei dem man die Verunreinigungen von der Oberfläche durch Waschen mit einer Flüssigkeit entfernt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit eine vorzugsweise bikontinuierliche Mikroemulsion ist, die Wasser, ein grenzflächenaktives Mittel und als Ölphase ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel enthält.
- 10 Unter einer Mikroemulsion soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung eine flüssige, vorzugsweise bikontinuierliche Mischung aus Wasser- und Ölphase mit extrem niedriger Grenzflächenspannung zwischen Wasser- und Ölphase verstanden werden, das heißt einer Grenzflächenspannung, die bis zu drei Zehnerpotenzen kleiner ist als die einer üblichen Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion. Bei
- 15 Mikroemulsionen liegt diese Grenzflächenspannung im Bereich von 10^3 bis 10^{-7} , bevorzugt 10^4 bis 10^{-6} N/m, bei Emulsionen gewöhnlich im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} N/m. Eine Mikroemulsion im Sinne der vorliegenden Beschreibung ist thermodynamisch stabil, visuell transparent und vorzugsweise niedrigviskos.
- 20 Übliche konventionelle Emulsionen können Öl- und Wasserphase in sehr unterschiedlichen Volumenanteilen enthalten. Sie haben eine kontinuierliche und eine disperse Phase, die als sehr kleine, durch Belegung mit Tensiden stabilisierte Kugelchen in der kontinuierlichen Phase vorliegt. Je nach der Natur der kontinuierlichen Phase spricht man von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-
- 25 Emulsionen. Diese Emulsionen sind im Idealfall kinetisch stabil, d.h. sie bleiben auch längere Zeit, aber nicht unbegrenzt, erhalten. Insbesondere bei Temperaturschwankungen können sie zur Phasentrennung durch Absitzen, Aufrahmen, Verdicken oder Flocken neigen.
Bikontinuierliche Mikroemulsionen enthalten zwei Phasen, eine Wasser- und eine
- 30 Ölphase, in Form von ausgedehnten nebeneinanderliegenden und ineinander verschlungenen Domänen, an deren Grenzfläche stabilisierende grenzflächenaktive

Tenside in einer monomolekularen Schicht angereichert sind. Bikontinuierliche Mikroemulsionen bilden sich sehr leicht, in der Regel wegen der sehr niedrigen Grenzflächenspannung spontan, wenn die Einzelkomponenten, Wasser, Öl und ein geeignetes grenzflächenaktives System, vermischt werden. Da die Domänen in 5 mindestens einer Dimension nur sehr geringe Ausdehnungen in der Größenordnung von Nanometern haben, erscheinen die Mikroemulsionen visuell transparent und sind je nach dem eingesetzten grenzflächenaktiven System in einem bestimmten Temperaturbereich thermodynamisch, d.h. zeitlich unbegrenzt, stabil.

10 Bikontinuierliche Mikroemulsionen sind zum Beispiel in dem Artikel "Mikroemulsionen - eine wissenschaftliche und anwendungstechnische Fundgrube?" von H.-F. Eicke in SÖFW-Journal 118 (1992), Seiten 311 bis 314, beschrieben.

Zum Erreichen der erforderlichen niedrigen Grenzflächenspannung an den 15 Phasengrenzen enthalten die Mikroemulsionen bestimmte Amphiphile, d.h. grenzflächenaktive Mittel, und in ihrer wäßrigen Phase häufig gelöste Elektrolyte und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe. Elektrolyte werden vor allem dann zugesetzt, wenn die Amphiphile zum Teil oder ausschließlich ionische Tenside sind.

20 Der Einsatz von Mikroemulsionen zur Extraktion von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Böden ist in der WO 94/04289 beschrieben. Auch die Tertiärförderung von Erdöl ist als Anwendungsgebiet für Mikroemulsionen bekannt geworden.

25 Es ist ferner aus der EP-A-0 498 545 bekannt, Mikroemulsionen als Reinigungsmittel, z. B. für lackierte oder blanke Metallbleche, Kunststoffe und andere Oberflächen, insbesondere zur Vorbehandlung für nachfolgende Beschichtungen einzusetzen.

Gemäß einem anderem Aspekt der Erfindung wird ein Reinigungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgeschlagen, das aus einer Mikroemulsion besteht, die Wasser, ein grenzflächenaktives Mittel und ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel enthält.

5

Die Bestandteile der Mikroemulsion sollten so ausgewählt werden, daß sie die mechanischen Eigenschaften von Vorrichtungsteilen oder Dichtungsmaterialien aus Gummi oder ähnlichen Materialien, wie Elastizität, Flexibilität, Dimensionsbeständigkeit usw., durch Quellung oder Schrumpfung (Entquellung) 10 nicht verändern.

Als mit Wasser nicht mischbare organische Lösemittel werden vorteilhaft solche mit einem Siedebereich oberhalb 100, bevorzugt oberhalb 150°C, insbesondere von 200 bis 400°C eingesetzt. Im allgemeinen werden organische Lösemittel mit 15 Flammtpunkten oberhalb 100°C eingesetzt. Unter "organischen Lösemitteln" sind unter anderen Fette und Öle, z.B. Rüböl, Fettsäureester, Ether, Ketone, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe zu verstehen.

Im allgemeinen sind Ester, besonders Alkylester, von längerkettigen Fettsäuren 20 geeignet. Die Alkylgruppe der Alkoholkomponente hat im allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 16 Kohlenstoffatome. Die Fettsäurekomponente hat normalerweise 6 bis 25, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatome und kann linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und bis zu drei Doppelbindungen im Molekül enthalten. Die Ester haben im allgemeinen eine Jodzahl im Bereich von 0 bis etwa 25 150, bevorzugt von 0 bis 40. Verbindungen mit höherem Gehalt an Doppelbindungen zeigen häufig eine Neigung zum Verharzen und damit zur Abscheidung unerwünschter Substanzen. Solche Verbindungen werden deshalb, wenn überhaupt, nur in geringen Anteilen zugesetzt. Beispiele für geeignete Ester sind Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexylester und/oder 30 Isooctylester von Fettsäuren oder Fettsäuregemischen, zum Beispiel von Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure,

Ölsäure, Linolsäure, Behensäure oder Sojaöl-, Kokosöl-, Palmkernöl-, Palmöl-, Sonnenblumenöl-, Spermöl-, Tallöl-, Rapsöl-, Rizinusöl- oder Talgfettsäuren. Einzelne typische Ester sind beispielsweise Kokosfettsäure-2-ethylhexylester, Tallölfettsäure-n-hexylester, Rapsmethylester, Ölsäure-methylester, Stearinsäure-
5 methylester, Palmitinsäure-isopropylester, Laurinsäure-ethylester, 2-Ethylhexansäure-2- ethylhexylester und Octansäure-n-octylester. Neben diesen Estern sind auch Ether mit hohem Siedebereich, z.B. Dioctylether, sowie Tricyglyceride, wie Rapsöl, Kokosöl oder Sojaöl, geeignet.

- 10 Die Ester zeichnen sich durch einen sehr niedrigen Dampfdruck aus, so daß bei
ihrem Einsatz keine Belastung der Atmosphäre eintritt. Wie es bei bikontinuierlichen
Mikroemulsionen die Regel ist, liegen die Volumenanteile von wäßriger und organi-
scher Phase etwa in der gleichen Größenordnung, d.h., das Volumenverhältnis von
Wasser zu organischer Phase beträgt im allgemeinen 10:90 bis 90:10, bevorzugt
15 25:75 bis 75:25, insbesondere 40:60 bis 60:40.

Als grenzflächenaktive Mittel, im folgenden auch als Tenside bezeichnet, können
grundsätzlich solche unterschiedlichen amphiphilen Charakters eingesetzt werden,
also anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside oder deren
20 Gemische.

Geeignete anionische Tenside sind C₁₀- bis C₂₀-, bevorzugt C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfate,
zum Beispiel Natriumdodecylsulfat; C₁₀- bis C₂₀-, bevorzugt C₁₂- bis C₁₆-Alkylpoly-
ethersulfate, zum Beispiel Natriumdodecyloxypropoxyethoxysulfat; Alkalosalze von
25 Diisoctylsulfobornsteinsäure; Alkalosalze von Alkylbenzolsulfonsäuren, zum
Beispiel Natriumdodecylbenzolsulfonat, von Dialkylphosphaten, und von
Carboxylaten, z.B. von Fettalkylethercarboxylaten. Einige anionische Tenside, zum
Beispiel Natriumdodecylsulfat, werden oft zusammen mit Alkanolen wie Butanol,
30 Pentanol oder Hexanol als Co-Tenside und/oder mit Alkali- oder Erdalkalisalzen,
zum Beispiel Natriumchlorid, Natriumsulfat oder Calciumchlorid, oder mit anderen
Elektrolyten, zum Beispiel NaOH, KOH, Phosphaten oder Silikaten eingesetzt.

Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Mikroemulsionen noch Komplexbildner wie Ethyldiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure oder Methylglycidiessigsäure, Korrosionsinhibitoren und/oder Konservierungsmittel enthalten.

5

Die Alkanole können in Mengen bis zu 20, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, die Elektrolyte in Mengen bis zu 10, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Als kationische Tenside können zur Herstellung von Mikroemulsionen bei-
10 spielsweise Alkyltrimethylammoniumhalogenide mit Alkylkettenlängen von etwa 8 bis 18 C-Atomen und/oder quaternierte Imidazolinium- oder Pyridiniumsalze eingesetzt werden.

Geeignete nichtionische beziehungsweise nichtionogene Tenside sind Polygly-
15 kolmonoalkylether mit Alkylkettenlängen von C₈ bis C₁₈ bevorzugt C₁₀ bis C₁₆, und 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 15 Oxyalkylen-, insbesondere -ethylen-, -propylen- und/oder -butyleneinheiten, oder Blockcopolymere aus diesen Einheiten. Häufig werden C₁₀- bis C₁₅- Alkylether von Polyglykolen mit 3 bis 10 Oxyalkyleneinheiten verwendet. Hierbei handelt es sich zumeist um technische Produkte mit einer mehr
20 oder weniger breiten Molgewichtsverteilung. Auch über spezielle Katalysatoren hergestellte Tenside mit enger Molgewichtsverteilung können eingesetzt werden. Ferner sind Triglyceridalkoxylate, z.B. Umsetzungsprodukte von 1 mol Triglycerid mit 1 bis 50 mol Alkylenoxid, besonders 10 bis 50 mol Ethylenoxid, geeignet. Daneben sind Tenside auf Basis von Sacchariden, zum Beispiel Alkylpolyglukoside
25 oder Glukosamide einsetzbar.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Mikroemulsionen enthalten bevorzugt anionische Tenside, meist in Kombination mit einem oder mehreren nichtionischen Tensiden. Es können aber auch Mikroemulsionen allein mit nichtionischen Tensiden hergestellt
30 werden.

Zur Erzielung einer optimalen Reinigungswirkung sind im Einzelfall für jede Kombination von organischem Lösemittel, Tensid beziehungsweise Tensiden und gegebenenfalls Elektrolyten und Komplexbildnern in wässriger Lösung bestimmte relativ enge Mengenanteilbereiche der einzelnen Komponenten erforderlich, die sich
5 durch einfache Routineversuche ermitteln lassen. Allgemein liegt der Anteil an Tensiden in der Mikroemulsion insgesamt im Bereich von 1 bis 35, bevorzugt 1 bis 25 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-%. Bei zu hohem Tensidanteil können Reinigungsprobleme entstehen, oder die Trocknung der Druckwalzen kann Schwierigkeiten bereiten.

10

Im allgemeinen werden 1 bis 20, bevorzugt 3 bis 15 und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% anionisches Tensid; 1 bis 20 Gew.-% Polyethylenglykolmonoalkylether; 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Umsetzungsprodukt von Triglycerid mit Ethylenoxid und 1 bis 20 Gew.-% Polyalkylenglykolmonoalkylether mit
15 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Mikroemulsionen enthalten im allgemeinen 5 bis 60, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel und 20 bis 80, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Wasser. Alle Angaben in
20 Gew.-% sind hier auf das Gesamtgewicht der fertigen Mikro-
emulsion bezogen.

Jede Mikroemulsion ist in einem bestimmten Temperaturbereich thermodynamisch stabil. Bevorzugt werden solche Mikroemulsionen, die bei Raumtemperatur und
25 darunter thermodynamisch stabil sind. Es können aber auch in vielen Fällen solche Mikroemulsionen mit Erfolg eingesetzt werden, deren Stabilitätsbereich oberhalb Raumtemperatur, zum Beispiel zwischen 50 und 60°C liegt.

Hohe Konzentrationen an Tensiden in bekannten Reinigerflüssigkeiten führen oft zu
30 schlechter Druckfarbenablösung, verbunden mit Tensidalagerungen auf den Druckwalzen; diese Nachteile treten mit den erfindungsgemäß eingesetzten

Mikroemulsionen nicht ein.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens wird die Mikroemulsion auf die zu reinigenden Teile der Druckmaschine aufgebracht. Die 5 Oberfläche der Druckfarbe wird schnell, gleichmäßig und vollständig benetzt, so daß die Druckfarbe rasch von der Reinigungsflüssigkeit aufgenommen und gelöst beziehungsweise emulgiert wird. Die verbleibenden Reste der Mikroemulsion lassen sich leicht durch Waschen mit Wasser entfernen. Das gleiche gilt für die nach Unterbrechung des Drucks auf einer zu reinigenden und zu konservierenden 10 Druckform, insbesondere einer Offset- oder Hochdruckform verbliebenen Farreste. Wichtig ist hier vor allem die vollständige Entfernung von Farbresten von den Nichtbild- oder Hintergrundstellen der Druckform, auf denen zum Beispiel beim Flach- oder Offsetdruck bei Wiederaufnahme des Druckvorgangs die erforderliche 15 Hydrophilie erhalten bleiben muß. Als Druckform wird im Rahmen dieser Beschreibung eine druckfertige Druckplatte bezeichnet, die in der Regel durch Belichten und Entwickeln einer lichtempfindlichen Druckplatte erhalten wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Mikroemulsionen eignen sich auch zur Reinigung von anderen Substanzen, z. B. von Kunststoffen, Altłackierungen, 20 Grundierungen und blanken Metallblechen. Sie können z. B. als Reinigungsmittel im Bereich der Autoreparaturlackierungen sowie als Pinselreiniger eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern Ausführungsformen des erfindungsgemäßen 25 Verfahrens und für dabei eingesetzte Mikroemulsionen sowie deren Herstellung.

Herstellungsbeispiel 1

Durch Vermischen von 10 g Dioctylsulfosuccinat (Natriumsalz), 7 g eines 30 Polyglykolmonoalkylethergemischs mit ca. 5 Oxyethyleneinheiten und einer C₁₀-C₁₃-Alkylethergruppe, 46 g eines C₈-C₁₈-Fettsäuremethylestergemischs, 37 g Wasser und

0,07 g Calciumchlorid und kurzes Schütteln des Gemisches wurde eine bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile und visuell transparente Mikroemulsion niedriger Viskosität erhalten.

5 Herstellungsbeispiel 2

Eine Mikroemulsion, die bei Raumtemperatur stabil ist, wurde wie im Herstellungsbeispiel 1 beschrieben, jedoch aus 8 g Dioctylsulfosuccinat, 16 g des gleichen Polyglykolmonoalkylethergemischs, 15 g Rapsölfettsäure-
10 methylester, 15 g Kokosfettsäure-2-ethyl-hexylester, 46 g Wasser und 0,07 g Calciumchlorid hergestellt.

Herstellungsbeispiel 3

15 Aus 14 g Dioctylsulfosuccinat, 34,5 g Sojaöl und 51,5 g Wasser wurde durch Vermischen wie im Herstellungsbeispiel 1 eine Mikroemulsion erhalten. Sie war im Temperaturbereich von 55 bis 58°C thermodynamisch stabil und visuell transparent.

Herstellungsbeispiel 4

20 17,0 g Dioctylsulfosuccinat wurden in 41,5 g Wasser gelöst und die Lösung mit 415 g Decan vermischt. Die Mischung bildet im Temperaturbereich von 51 bis 56°C eine thermodynamisch stabile visuell transparente Mikroemulsion niedriger Viskosität.

25 Die Mikroemulsionen der Herstellungsbeispiele 3 und 4 sind außerhalb der angegebenen Temperaturbereiche nicht dauernd stabil und trennen sich nach längerem Stehen bei Raumtemperatur in eine Öl- und eine Wasserphase auf. Die Mikroemulsionen der Herstellungsbeispiele 1 und 2 gestatten dagegen einen
30 Gebrauch von unbeschränkter Dauer bei Raumtemperatur.

Anwendungsbeispiel 5

In einem Vergleichsversuch wurden die Walzen einer Rotations-Offsetdruckmaschine nach jeweils 100.000 Drucken mit handelsüblicher Offsetdruckfarbe auf 5 Ölbasis einmal mit Testbenzin (überwiegend aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 80 bis 250°C) und einmal mit der Mikroemulsion von Herstellungsbeispiel 1 gereinigt. In beiden Fällen war die Reinigungsleistung, d.h. die Entfernung der Druckfarbe, im wesentlichen gleich. Bei Verwendung der Mikroemulsion waren die Walzen nach der Reinigung sauberer und trockener als bei 10 Verwendung von Testbenzin. Auch konnten die Reste der Mikroemulsion leicht und rückstandsfrei durch einfaches Abspülen mit Wasser entfernt werden.

In gleicher Weise wurde die beim Druckvorgang eingesetzte Offsetdruckform mit 15 beiden Reinigerflüssigkeiten behandelt. In beiden Fällen wurde eine saubere, von Farbresten befreite Druckschablone erhalten. Die mit der Mikroemulsion gereinigte Druckform wurde von der danach aufgebrachten wässrigen Lösung von Gummi arabicum glatt und vollständig benetzt, während diese Lösung auch von der die Nichtbildstellen bildenden Trägeroberfläche der mit Testbenzin gereinigten Druckform nur schwer und erst nach längerer intensiver Behandlung angenommen 20 wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Druckmaschinen oder Druckformen, bei dem man die Verunreinigungen von den zu reinigenden Oberflächen durch Waschen mit einer Flüssigkeit entfernt, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit eine Mikroemulsion ist, die Wasser, ein grenzflächenaktives Mittel und ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroemulsion bikontinuierlich ist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Waschen in einem Temperaturbereich durchführt, in dem die Mikroemulsion thermodynamisch stabil ist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel ein Alkylester einer längerkettigen Fettsäure eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppe des Esters 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die längerkettige Fettsäure eine gesättigte oder ungesättigte Säure mit 8 bis 25 Kohlenstoffatomen ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als grenzflächenaktives Mittel ein anionisches Tensid eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroemulsion zusätzlich ein nichtionisches grenzflächenaktives Mittel enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Wasser ein
5 Elektrolyt gelöst ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein wasserlösliches Alkali- oder Erdalkalisalz ist.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Wasser ein Komplexbildner oder ein Korrosionsinhibitor gelöst ist.
12. Reinigungsmittel zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche
1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Mikroemulsion besteht, die
15 Wasser, ein grenzflächenaktives Mittel und ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösemittel enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B41N3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B41N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 527 315 A (BALDWIN GEGENHEIMER GMBH) 17 February 1993 (1993-02-17) page 2, line 4 – line 6; claim 1	1-12
Y	page 6, line 6 – line 8; example ---	1,4-11
Y	EP 0 498 545 A (DU PONT UK) 12 August 1992 (1992-08-12) cited in the application page 2, line 46 – line 50; claim 7 ---	4-11
Y	WO 90 03419 A (AARHUS OLIEFABRIK AS) 5 April 1990 (1990-04-05) cited in the application the whole document ---	4-6
Y	EP 0 637 629 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8 February 1995 (1995-02-08) claim 4 ---	1,10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 September 1999

16/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rasschaert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03479

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 213 624 A (WILLIAMS WILLIAM A) 25 May 1993 (1993-05-25) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0527315 A	17-02-1993	DE 4126719 A AT 131207 T DE 59204566 D		18-02-1993 15-12-1995 18-01-1996
EP 0498545 A	12-08-1992	AT 128672 T AU 1050692 A DE 69205184 D DE 69205184 T ES 2080438 T FI 920358 A JP 5246018 A US 5194173 A		15-10-1995 06-08-1992 09-11-1995 07-03-1996 01-02-1996 30-07-1992 24-09-1993 16-03-1993
WO 9003419 A	05-04-1990	AT 97684 T AU 630379 B AU 4404589 A CA 1336486 A DE 68910983 D DE 68910983 T DK 54291 A EP 0435943 A JP 2642210 B JP 4500828 T US 5380453 A US 5143639 A		15-12-1993 29-10-1992 18-04-1990 01-08-1995 05-01-1994 17-03-1994 26-03-1991 10-07-1991 20-08-1997 13-02-1992 10-01-1995 01-09-1992
EP 0637629 A	08-02-1995	AU 691499 B AU 6878094 A BR 9403153 A CA 2129399 A HU 67925 A NO 942886 A NZ 264113 A PL 304558 A PT 101556 A US 5599785 A US 5549840 A US 5716925 A US 5610130 A US 5763386 A US 5759983 A US 5741760 A US 5776880 A US 5731281 A US 5861367 A US 5854193 A ZA 9405565 A		21-05-1998 16-02-1995 11-04-1995 05-02-1995 20-03-1995 06-02-1995 25-06-1996 06-02-1995 04-05-1995 04-02-1997 27-08-1996 10-02-1998 11-03-1997 09-06-1998 02-06-1998 21-04-1998 07-07-1998 24-03-1998 19-01-1999 29-12-1998 29-01-1996
US 5213624 A	25-05-1993	WO 9302169 A		04-02-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03479

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B41N3/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B41N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 527 315 A (BALDWIN GEGENHEIMER GMBH) 17. Februar 1993 (1993-02-17) Seite 2, Zeile 4 - Zeile 6; Anspruch 1 Seite 6, Zeile 6 - Zeile 8; Beispiel ---	1-12
Y	EP 0 498 545 A (DU PONT UK) 12. August 1992 (1992-08-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 46 - Zeile 50; Anspruch 7 ---	1,4-11
Y	WO 90 03419 A (AARHUS OLIEFABRIK AS) 5. April 1990 (1990-04-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	4-11
Y	EP 0 637 629 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 8. Februar 1995 (1995-02-08) Anspruch 4 ---	4-6
		1,10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

7. September 1999

16/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rasschaert, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03479

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie?	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 213 624 A (WILLIAMS WILLIAM A) 25. Mai 1993 (1993-05-25) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0527315	A	17-02-1993		DE 4126719 A AT 131207 T DE 59204566 D		18-02-1993 15-12-1995 18-01-1996
EP 0498545	A	12-08-1992		AT 128672 T AU 1050692 A DE 69205184 D DE 69205184 T ES 2080438 T FI 920358 A JP 5246018 A US 5194173 A		15-10-1995 06-08-1992 09-11-1995 07-03-1996 01-02-1996 30-07-1992 24-09-1993 16-03-1993
WO 9003419	A	05-04-1990		AT 97684 T AU 630379 B AU 4404589 A CA 1336486 A DE 68910983 D DE 68910983 T DK 54291 A EP 0435943 A JP 2642210 B JP 4500828 T US 5380453 A US 5143639 A		15-12-1993 29-10-1992 18-04-1990 01-08-1995 05-01-1994 17-03-1994 26-03-1991 10-07-1991 20-08-1997 13-02-1992 10-01-1995 01-09-1992
EP 0637629	A	08-02-1995		AU 691499 B AU 6878094 A BR 9403153 A CA 2129399 A HU 67925 A NO 942886 A NZ 264113 A PL 304558 A PT 101556 A US 5599785 A US 5549840 A US 5716925 A US 5610130 A US 5763386 A US 5759983 A US 5741760 A US 5776880 A US 5731281 A US 5861367 A US 5854193 A ZA 9405565 A		21-05-1998 16-02-1995 11-04-1995 05-02-1995 20-03-1995 06-02-1995 25-06-1996 06-02-1995 04-05-1995 04-02-1997 27-08-1996 10-02-1998 11-03-1997 09-06-1998 02-06-1998 21-04-1998 07-07-1998 24-03-1998 19-01-1999 29-12-1998 29-01-1996
US 5213624	A	25-05-1993		WO 9302169 A		04-02-1993